

PCT/JP 2004/001146

04.2.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 6日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-030067  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-030067]

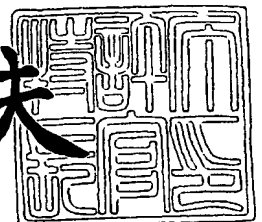
出願人 高砂香料工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016606

【書類名】 特許願

【整理番号】 DT10J982

【提出日】 平成15年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 31/24

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府池田市満寿美町 2 - 1 9 - 1 0 5

    【氏名】 真島 和志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区東中浜 3 - 1 9 - 1 5

    【氏名】 大野 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

    【氏名】 松村 和彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000169466

    【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077012

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩谷 龍

    【電話番号】 06-4796-1300

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 066372

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

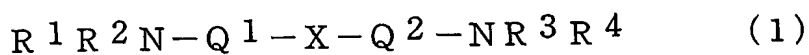
【書類名】 明細書

【発明の名称】 配位子及びその錯化合物

【特許請求の範囲】

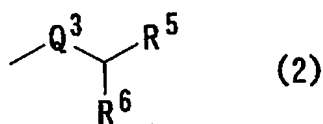
【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は同一又は異なっているいてもよく、下記式 (2) )

【化 2】



(式 (2) 中、 $Q^3$  は置換基を有しているてもよいアルキレン基、置換基を有しているてもよいシクロアルキレン基、置換基を有しているてもよいアリーレン基又は置換基を有しているてもよい二価の複素環基を表わし、 $R^5$  は置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいアリアル基又は置換基を有しているてもよい複素環基を表わし、 $R^6$  は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は  $R^5$  と  $R^6$  とが一緒になって環を形成しているてもよい) で示される基を表し、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は同一又は異なっているてもよく、置換基を有しているてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 $X$  は二価のスペーサーを表す) で示されることを特徴とする配位子。

【請求項 2】 光学活性体であることを特徴とする請求項 1 記載の配位子。

【請求項 3】 式 (2) 中、不斉炭素原子が存在しないことを特徴とする請求項 1 記載の配位子。

【請求項 4】 スペーサーが、置換基を有しているてもよいアルキレン基、置換基を有しているてもよいアリーレン基又は置換基を有しているてもよい二価の複素環基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 5】  $Q^1 - X - Q^2$  が、2～30 Åであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 6】  $Q^3$  が、炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 7】  $R^5$  が、アリール基であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 8】  $R^6$  が、水酸基、炭素数 1 乃至 6 のアルコキシ基、アミノ基又は置換アミノ基であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 9】  $R^5$  と  $R^6$  が一緒になって形成された環が、オキサゾリン、ピロリジン又はピペリジンであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の配位子。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の配位子と金属原子とを構成要素として含有することを特徴とする錯化合物。

【請求項 11】 金属原子が、周期律表第 3 族から第 14 族のいずれかの族に属することを特徴とする請求項 10 記載の錯化合物。

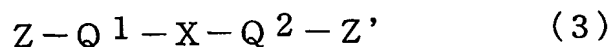
【請求項 12】 金属原子が、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の錯化合物。

【請求項 13】 請求項 10～12 のいずれかに記載の錯化合物製造のための請求項 1～9 のいずれかに記載の配位子の使用。

【請求項 14】 請求項 10～12 のいずれかに記載の錯化合物の不斉合成反応応用触媒としての使用。

【請求項 15】 式 (3)

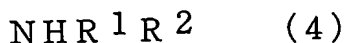
【化 3】



(式中、 $Q^1$ 、 $X$  及び  $Q^2$  は請求項 1 の定義と同じであり、 $Z$  及び  $Z'$  は離脱基を表す)

で示される化合物と式 (4)

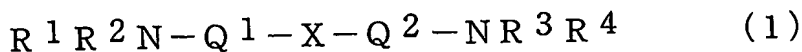
【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、請求項 1 の定義と同じである)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする式 (1)

【化 5】



(式中、各記号は請求項 1 の定義と同じである)

で表される化合物の製造方法。

【請求項 16】 請求項 1～9 のいずれかに記載の配位子と金属化合物とを接触させることを特徴とする請求項 10～12 のいずれかに記載の錯化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配位子、錯化合物及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、種々の配位子と金属原子とを配位又は結合させて製造した錯化合物は、例えば不斉水素化反応、不斉移動型還元反応、不斉ヒドロシリル化反応、不斉 Heck 反応、不斉アルドール反応、不斉エン反応、不斉酸化反応、不斉エポキシ化反応、不斉 Diels-Alder 反応、重合反応等の種々の化学反応の触媒として用いられてきた（例えば特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、非特許文献 1 又は非特許文献 2 等）。

【0003】

今日、化学産業界において、優れた触媒活性を有する触媒の出現が強く望まれ、多くの研究がなされている。一般的に優秀な触媒は、より少量の触媒を用いて化学反応を触媒し、高い収率及び不斉収率で目的化合物を得ることができるものとされている。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2000-256384 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-255985 号公報

【特許文献 3】

特開 2002-363143 号公報

【非特許文献 1】

J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 3367-336

8

【非特許文献 2】

J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9800-980

1

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

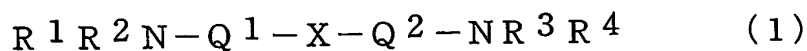
本発明は、新規な配位子並びに当該配位子を構成要素とする錯化合物を提供することを課題とする。より詳しくは、上記化学反応に触媒として使用した場合に触媒特性、より具体的には、収率、不斉収率、触媒活性において優れた錯化合物並びにそのような錯化合物のための配位子を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

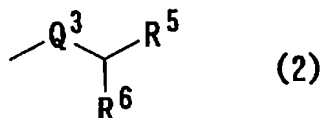
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式 (1)

【化 6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は同一又は異なってもよく、下記式 (2)

【化 7】



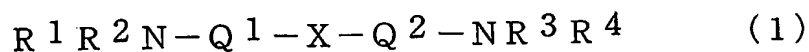
(式(2)中、 $Q^3$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基を表わし、 $R^5$ は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表わし、 $R^6$ は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は $R^5$ と $R^6$ とが一緒になって環を形成していてもよい)で示される基を表し、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は同一又は異なっているとしてもよく、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 $X$ は二価のスペーサーを表す)で示されることを特徴とする配位子並びに当該配位子と金属原子から形成される錯化合物が上記課題を解決することを知見し、さらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明は、

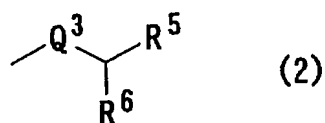
(1) 下記一般式(1)

## 【化8】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一又は異なっているとしてもよく、下記式(2)

## 【化9】



(式(2)中、 $Q^3$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基を表わし、 $R^5$ は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表わし、 $R^6$ は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は $R^5$ と $R^6$ とが一緒になって環を形成していてもよい)で示される基を表し、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は同一又は異なっているとしてもよく、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 $X$ は二価のスペーサーを表す)で示されることを

特徴とする配位子、  
に関する。

【0008】

また、本発明は、

- (2) 光学活性体であることを特徴とする (1) 記載の配位子、
- (3) 式 (2) 中、不斉炭素原子が存在しないことを特徴とする (1) 記載の配位子、
- (4) スペーサーが、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の配位子、
- (5)  $Q^1-X-Q^2$  が、 $2 \sim 30 \text{ \AA}$  であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の配位子、  
に関する。

【0009】

また、本発明は、

- (6)  $Q^3$  が、炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の配位子、
- (7)  $R^5$  が、アリール基であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の配位子、
- (8)  $R^6$  が、水酸基、炭素数 1 乃至 6 のアルコキシ基、アミノ基又は置換アミノ基であることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の配位子、
- (9)  $R^5$  と  $R^6$  が一緒になって形成された環が、オキサゾリン、ピロリジン又はピペリジンであることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の配位子、  
に関する。

【0010】

また、本発明は、

- (10) (1) ~ (9) のいずれかに記載の配位子と金属原子とを構成要素として含有することを特徴とする錯化合物、

(11) 金属原子が、周期律表第3族から第14族のいずれかの族に属することを特徴とする(10)記載の錯化合物、

(12) 金属原子が、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金であることを特徴とする(10)又は(11)に記載の錯化合物、

(13) (10)～(12)のいずれかに記載の錯化合物製造のための(1)～(9)のいずれかに記載の配位子の使用、

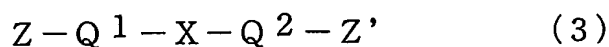
(14) (10)～(12)のいずれかに記載の錯化合物の不斉合成反応用触媒としての使用、  
に関する。

#### 【0011】

また、本発明は、

(15) 式(3)

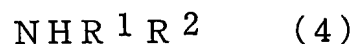
#### 【化10】



(式中、 $Q^1$ 、 $X$ 及び $Q^2$ は請求項1の定義と同じであり、 $Z$ 及び $Z'$ は離脱基を表す)

で示される化合物と式(4)

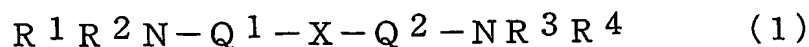
#### 【化11】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、請求項1の定義と同じである)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(1)

#### 【化12】



(式中、各記号は請求項1の定義と同じである)

で表される化合物の製造方法、

(16) (1)～(9)のいずれかに記載の配位子と金属化合物とを接触させることを特徴とする(10)～(12)のいずれかに記載の錯化合物の製造方

法、  
に関する。

### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

上記式中、 $Q^3$ で表されるアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数1～6のアルキレン基等が挙げられ、このアルキレン基が置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルコキシ基（たとえばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1乃至6のアルコキシ基）、ハロゲン原子（たとえばフッ素、塩素、臭素など）等が挙げられる。置換基の数は1乃至5が好ましい。

$Q^3$ で表されるシクロアルキレン基としては、例えばシクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基等の炭素数3～7のシクロアルキレン基等が挙げられ、このシクロアルキレン基が置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルコキシ基（たとえばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1乃至6のアルコキシ基）、ハロゲン原子（たとえばフッ素、塩素、臭素など）等が挙げられる。置換基の数は1乃至5が好ましい。

### 【0013】

$Q^3$ で表される置換基を有してもよいアリーレン基のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン又はアントリレンなどが挙げられ、置換基としては、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基などの直鎖または分岐状の炭素数1乃至6のアルキル基等）、上記したアルコキシ基、水酸基又は上記したハロゲン原子等が挙げられる。

### 【0014】

$Q^3$ で表される置換基を有してもよい二価の複素環基の二価の複素環基は、複素環化合物から2個の水素原子を除去して形成される基であり、そのような複素環化合物としては、例えば5員又は6員の単環の芳香族複素環化合物や多環の芳香族複素環化合物が好ましく、異性原子として1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる炭素数4～14の芳香族複素環化合

物が挙げられ、その具体例としては、例えばピリジン、イミダゾール、フラン、ピラジン、ベンゾフラン、ピロール等が挙げられる。

#### 【0015】

置換基としては、上記したアルキル基、シクロアルキル基（例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシルなどの炭素数3乃至6のシクロアルキル基など）、ハロゲン化アルキル基（例えば上記したハロゲン原子と上記したアルキル基から形成されるハロゲン化アルキル基等）、上記したアルコキシ基、上記したハロゲン原子等の置換基などが挙げられる。置換基の数は1乃至5が好ましい。

#### 【0016】

R<sup>5</sup>で表される置換基を有していてもよいアルキル基のアルキル基は、例えば炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、置換基としては、例えばシクロアルキル基（例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシルなどの炭素数3乃至6のシクロアルキル基など）、ハロゲン化アルキル基（例えば上記したハロゲン原子と上記したアルキル基から形成されるハロゲン化アルキル基等）、上記したアルコキシ基、上記したハロゲン原子等が挙げられる。

#### 【0017】

R<sup>5</sup>で表される置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、例えば炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子が上記したアルキル基、上記したアルコキシ基、上記したハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等の置換基で置換されたアリール基が挙げられる。

#### 【0018】

R<sup>5</sup>で表される置換基を有していてもよい複素環基は、5員又は6員の単環の芳香族複素環基や多環の芳香族複素環基が好ましく、異性原子として1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる炭素数4～14の芳香族複素環基が挙げられ、具体的には、例えばピリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピラニル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ピロ

リドニル基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

#### 【0019】

R<sup>6</sup>で表される金属原子と配位又は結合可能な置換基における金属原子としては、周期律表の第3族～第14族から選ばれる金属が好ましく、具体的には、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金等が挙げられる。金属原子と配位又は結合可能な置換基としては、例えば、O、N、P及びSからなる群から選ばれる1以上を含有する置換基が挙げられ、具体的には、水酸基、上記したアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基（たとえばメチルアミノ基、エチルアミノ基などのモノ置換アミノ基、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基などのジ置換アミノ基等）、ホスホノ基、ホスフィノ基、例えばジエチルホスホノ基、ジメチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基などの置換ホスホノ若しくは置換ホスフィノ基、メルカプト基、又はアルキルチオ基（アルキル基は上記定義と同じ）などが挙げられる。

#### 【0020】

R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が一緒になって形成する環としては、例えば金属原子に配位又は結合可能なヘテロ原子を有する5員または6員環が挙げられ、該ヘテロ原子は環を置換している置換基の構成原子の一部として存在してもよく、また、複素環の場合は複素環の構成原子として存在してもよい。これらの環は上記したようなアルキル基、又はアリール基で置換されていてもよく、また、不斉炭素原子を有してもよい。具体的な環の構造としては、例えばオキサゾリン、ピロリジン又はピペリジン等が挙げられる。

#### 【0021】

Xで表される二価のスペーサーは、好ましくは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基であるが、このようなアルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基は、それぞれ上記したものと同じであってよい。Q<sup>1</sup>-X-Q<sup>2</sup>の長さ

は、通常約 2～30 Å、好ましくは約 3～25 Å、より好ましくは約 4～20 Å である。

#### 【0022】

Q<sup>1</sup> 及び Q<sup>2</sup> で表される置換基を有していてもよいアルキレン基は上記したものと同じでよい。

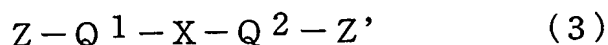
#### 【0023】

式 (2) において、Q<sup>3</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> が結合している炭素原子、及び R<sup>5</sup> 並びに R<sup>6</sup> の炭素原子から選ばれる一つ以上の炭素原子が、不斉炭素原子であることが好ましい。

#### 【0024】

一般式 (1) で表される化合物は、公知方法又は自体公知の方法によって製造できる。例えば、式 (3)

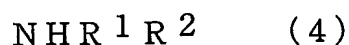
#### 【化13】



(式中、Q<sup>1</sup>、X 及び Q<sup>2</sup> は請求項 1 の定義と同じであり、Z 及び Z' は離脱基を表す)

で示される化合物と式 (4)

#### 【化14】



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、請求項 1 の定義と同じである)

で示される化合物とを反応させることによって製造できる。

#### 【0025】

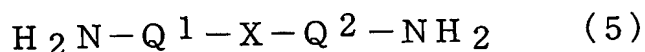
Z 及び Z' で表される離脱基としては、たとえば上記したハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。反応における式 (3) の化合物と式 (4) の化合物との比率は、通常、化合物 (3) 1 モルに対して化合物 (4) を約 0.6 モル～1.6 モルの範囲から選ばれる。反応温度は、通常、約 20℃～200℃である。反応時間は、通常、約 5 分～2 週間である。反応には溶媒を用いるのが好ましく、反応を阻害しない溶媒であればどのようなものでもよい。反応溶媒

の具体例としては、例えば、テトラヒドロフラン、エーテル、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又はジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本反応は、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ピリジン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムメトキシド、カリウムtert-ブトキシド、炭酸カリウム等の塩基存在下で好適に行われ得る。これら塩基類の使用量は、通常、化合物(3) 1モルに対して約2~100モル、好ましくは約2~50モルの範囲である。反応終了後、反応成積体を濃縮、転溶、抽出、結晶化、クロマトグラフィーなどの精製手段に付して精製してもよいし、そのまま金属原子との反応に付してもよい。

#### 【0026】

また、式(1)の化合物は、式(5)

#### 【化15】



(式中、Q<sup>1</sup>、X及びQ<sup>2</sup>は前記と同意義である)

で示される化合物の2つのアミノ基の4つの水素原子に上記した基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>を導入することによっても製造できる。アミノ基に上記した置換基を導入する手段は、従来十分に確立されているので、本発明においても、そのような公知手段に従ってよい。

#### 【0027】

このようにして得られた式(1)の化合物は、そのまま触媒成分として下記する種々の不斉合成反応に用いてもよいが、これを金属化合物と接触させて錯化合物とした後、不斉合成反応用触媒として用いてもよい。

#### 【0028】

錯化合物は、式(1)の化合物と金属化合物を反応させることにより製造される。錯化合物製造のための金属化合物は、従来この分野で極めて多数知られており、本発明においてもそのような公知の金属化合物が便宜に使用され得る。金属化合物は特に限定されないが、例えば、金属-ハロゲン化物(例えば、塩素、臭

素、ヨウ素など)、金属-カルボニル、金属-カルボニルと酸化剤(例えばヨウ素、臭素、ジヨードメタン、ジヨードエタンなど)を組み合わせたもの、金属-有機酸塩およびその誘導体塩(例えばアセテート、トリフルオロアセテートなどのカルボン酸塩、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネートなどのスルホン酸塩、アミド等)、金属-無機酸塩(例えば硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩等)、又は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、チオラート基といった陰イオンとして金属に配位できる配位子を有する金属化合物などが挙げられる。これらの金属化合物の中で、金属-ハロゲン化物、金属-有機酸塩、金属-無機酸塩、金属-アルコキシを用いるのが好ましい。金属化合物の使用量は特に限定されないが、通常、式(1)の化合物1モルに対して約1~4モル、好ましくは約1.5~3モルの範囲である。反応温度は、通常、約-10℃~250℃である。反応時間は、通常、約5分~10日間である。反応には溶媒を用いるのが好ましく、反応を阻害せず、反応を円滑に進行させる溶媒であればどのようなものでもよい。反応溶媒の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ヘプタン、ペンタン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、エーテル、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又はジメチルホルムアミドなどが挙げられる。反応終了後、反応生成物を濃縮、転溶、抽出、結晶化、クロマトグラフィーなどの精製手段に付して精製してもよいし、反応生成物をそのまま不斉合成反応用触媒として使用してもよい。

#### 【0029】

上記金属の中からいくつかの金属について具体例を挙げるが、もちろんこれらの例に限定されることはない。尚、以下に示す金属化合物の式中使用されている記号は、それぞれ、 $x$ は整数を、 $dba$ はジベンジリデンアセトンを、 $Ac$ はアセチル基を、 $acac$ はアセチルアセトナト基を、 $cod$ は1,5-シクロオクタジエンを、 $coe$ はシクロオクテンを、 $Tf$ はトリフルオロメタンスルホニル基( $SO_2CF_3$ )を、 $nbd$ はノルボルナジエンを、 $Ph$ はフェニル基を、 $arene$ はベンゼン、メシチレン、 $p$ -シメン及びヘキサメチルベンゼンのいずれかを、 $Me$ はメチル基を、 $Et$ はエチル基を示す。

## 【0030】

サマリウム化合物としては、例えば、 $\text{SmCl}_2$ 、 $\text{SmCl}_3$ 、 $\text{SmBr}_2$ 、 $\text{SmBr}_3$ 、 $\text{SmI}_2$ 、 $\text{SmI}_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、又は $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。

チタン化合物としては、例えば、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$ 、又は $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ などが挙げられる。

## 【0031】

パラジウム化合物としては、例えば、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{PdBr}_2$ 、 $\text{PdI}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $[\text{PdCl}(\pi\text{-アリル})]_2$ 、 $[\text{PdCl}(2\text{-メチルアリル})]_2$ 、又は $\text{Pd}(\text{acac})_2$ などが挙げられる。

## 【0032】

ニッケル化合物としては、例えば、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiBr}_2$ 、又は $\text{NiI}_2$ などが挙げられる。

銅化合物としては、例えば、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{CuI}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、又は $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ などが挙げられる。

## 【0033】

鉄化合物としては、例えば、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeBr}_3$ 、 $\text{FeI}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、又は $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ などが挙げられる。

## 【0034】

ロジウム化合物としては、例えば、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhI}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2)_2]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$

、 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{OTf}$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{OTf}$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BPh}_4$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、又は $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。

#### 【0035】

ルテニウム化合物としては、例えば、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuI}_3$ 、 $\text{RuI}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]\text{X}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{arene})]_2$ 、 $[\text{RuBr}_2(\text{arene})]_2$ 、 $[\text{RuI}_2(\text{arene})]_2$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、又は $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。

#### 【0036】

イリジウム化合物としては、例えば、 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{IrBr}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{IrI}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ 、 $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$ 、 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]\text{X}$ などが挙げられる。

#### 【0037】

亜鉛化合物としては、例えば、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Zn}$ 、 $\text{Et}_2\text{Zn}$ 、 $\text{Ph}_2\text{Zn}$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、又は $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ などが挙げられる。

#### 【0038】

錫化合物としては、例えば、 $\text{Me}_2\text{SnO}$ 、 $\text{Et}_2\text{SnO}$ 、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{SnO}$ 、 $(\text{PhCH}_2)_2\text{SnO}$ 、 $\text{Ph}_2\text{SnO}$ 、 $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ 、 $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$ 、 $(1\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SnO}$  (ジー(1-ナフチル)スズオキシサイド)、又は $(2\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SnO}$  (ジー(2-ナフチル)スズオキシサイド)などが挙げられる。

## 【0039】

金化合物としては、例えば、 $\text{AuCl}$ 、 $\text{AuBr}$ 、 $\text{AuI}$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{AuBr}_3$ 、 $\text{AuI}_3$ 、 $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ 、 $\text{AuCN}$ 、 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ 、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{HAuBr}_4$ 、 $\text{KAuCl}_4$ 、又は $\text{KAuBr}_4$ などが挙げられる。

## 【0040】

銀化合物としては、例えば、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgSbF}_6$ 、 $\text{AgBF}_4$ 、 $\text{AgCN}$ 、 $\text{Ag}(\text{OAc})$ 、 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{PhCO}_2)$ 、 $\text{Ag}(\text{acac})$ 、 $\text{AgClO}_4$ 、 $\text{AgPF}_6$ 、又は $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ などが挙げられる。

## 【0041】

白金化合物としては、例えば、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{PtBr}_2$ 、 $\text{PtI}_2$ 、 $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{PtBr}_4$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{PtBr}_4$ 、 $\text{K}_2\text{PtI}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtI}_6$ 、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$ 、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PtBr}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PtI}_2(\text{cod})$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})$ 、 $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ 、又は $(\text{NH}_3)_2\text{PtBr}_6$ などが挙げられる。

## 【0042】

このようにして製造された錯化合物は、種々の化学反応の触媒として用いることができる。そのような化学反応の典型例は、不斉合成反応である。不斉合成反応としては、例えば、不斉水素化反応、不斉移動型還元反応、不斉ヒドロシリル化反応、不斉Heck反応、不斉アルドール反応、不斉エン反応、不斉酸化反応、不斉エポキシ化反応、不斉Diels-Alder反応、又は重合反応等が挙げられる。さらに、そのような反応の具体例としては、例えば、ケトンから光学活性なアルコールを製造するMeerwein-Ponndorf-Verley還元反応などが挙げられる。

## 【0043】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例中において、下記の分析機器を用いた。

核磁気共鳴スペクトル; MERCURY 300-C/H (VARIAN)

$^1\text{H}$  NMR (300.09 MHz)

高速液体クロマトグラフィー (HPLC); Gulliver (JASCO Corp.)

## 【0044】

## (実施例1)

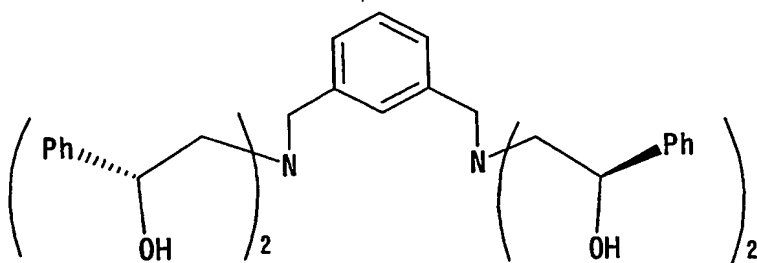
## ベンジル配位子の合成

m-キシレンジアミン 1 mL (7.84 mmol) をエタノール 2 mL に溶解させ、0℃に冷却して攪拌しながら、(R)-(+)-スチレンオキシド 3.6 mL (31.3 mmol) をエタノール 4 mL に溶解させたものを加えた。反応液を 0℃に 1 時間保った後、加熱を開始し、20 時間還流した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=3:1) で精製し黄色油状物 (2.3536 g、3.81 mmol, 49%収率) を得た。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 35℃) :  $\delta$  7.32-7.18 (m, 24H, phenyl proton), 4.73 (dd,  $J$  = 9.75, 3.43 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Ph}$ ), 3.99 (d,  $J$  = 13.46 Hz, 2H,  $\text{Ph}-\text{CHH}-\text{N}-$ ), 3.71 (d,  $J$  = 13.46 Hz, 2H,  $\text{Ph}-\text{CHH}-\text{N}-$ ). 2.83 (dd,  $J$  = 13.32, 9.75 Hz, 4H,  $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ ), 2.74 (dd,  $J$  = 13.32, 3.43 Hz, 4H,  $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ ).

上記の化合物は、式

## 【化16】



で示される。

## 【0045】

(実施例2)

フェノキシ配位子の合成

(実施例2a)

(1R, 5R) - 3-アザ-1, 5-ジヒドロキシー-1, 5-ジフェニルペンタンの合成

アルゴン雰囲気下で (1R, 5R) - 3-アザ-3-ベンジル-1, 5-ジヒドロキシー-1, 5-ジフェニルペンタン 0.6825 g (1.96 mmol) をオートクレーブを用いて、基質の10重量%のPd/Cを入れ、メタノール10 mLを加えて、水素圧7 MPaにて室温で2日間撹拌した。ろ過によりPd/Cを除き溶媒を留去し、黄色油状物 (0.4015 g, 1.56 mmol, 80%収率) を得た。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 35 °C) :  $\delta$  7.35–7.18 (m, 10H, phenyl proton), 4.77 (dd,  $J = 12.29$ , 3.99 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Ph}$ ), 2.93 (dd,  $J = 12.29$ , 8.52 Hz, 2H,  $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ ), 2.85 (dd,  $J = 8.52$ , 3.99 Hz, 2H,  $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ ).

## 【0046】

(実施例2b)

フェノキシ配位子の合成

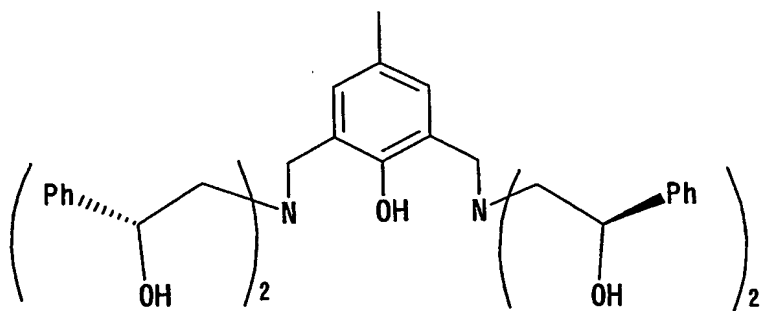
2, 6-ビス (ヒドロキシメチル) -p-クレゾール 0.6779 g (4.03 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 mL に懸濁させ、氷浴下  $\text{SOCl}_2$  3 mL (41.1 mmol) をゆっくりと加えた後、室温にて18時間攪拌した。反応液の色は黄色の溶液となった。反応終了後、溶媒を留去して2, 6-ビス (クロロメチル) -p-クレゾールを得た。

2, 6-ビス (クロロメチル) -p-クレゾール 0.0368 g (0.178 mmol) と (1R, 5R) -3-アザ-1, 5-ジヒドロキシ-1, 5-ジフェニルペンタン 0.0953 g (0.370 mmol) をメタノール 5 mL に溶解させ、トリエチルアミン 1 mL を加えて室温で一晩攪拌した。反応混合物をガラスフィルターでろ過し、ろ液の溶媒を留去し、黄色油状物 (0.0852 g, 74% 収率) を得た。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 35 °C) :  $\delta$  7.20–7.32 (m, 22H, phenyl proton), 4.83 (dd,  $J = 3.02, 10.37$  Hz, 4H,  $-\text{CH}-\text{OH}$ ), 4.14 (d,  $J = 13.04$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CHH})_2-$ ), 3.65 (d,  $J = 13.04$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CHH})_2-$ ), 2.83 (dd,  $J = 10.37, 13.19$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CHH}-)_2$ ), 2.68 (dd,  $J = 3.02, 13.19$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CHH}-)_2$ ), 2.28 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

上記化合物は、式

【化17】



で表される。

## 【0047】

## (実施例3)

サマリウム触媒の製造及び不斉水素移動型反応

- ① アルゴン雰囲気下、シュレンク管に実施例1で得られた化合物0.1505 g ( $244\ \mu\text{mol}$ ) をとり、テトラヒドロフランを2 ml 加えた。0℃にて  $n\text{-BuLi}$  ( $n$ -ブチルリチウム) ヘキサン溶液0.73 ml (1.34 M  $978\ \mu\text{mol}$ ) をシリンジでゆっくりと加えた。反応液は赤色へと変化した。
- ② アルゴン雰囲気下、シュレンク管に金属サマリウム0.0736 g ( $489\ \mu\text{mol}$ ) をテトラヒドロフラン2 ml に懸濁させ、ジヨードエタン0.2065 g ( $732\ \mu\text{mol}$ ) を入れてテトラヒドロフラン2 ml を加え、室温で1時間攪拌した。反応液は、緑色から黄色に変化した。
- ③ ①の反応溶液を②の反応溶液に室温でシリンジを用いて滴下した。反応液は、黄褐色となった。この反応液中にサマリウム触媒が生成している。
- ④ ③の反応液にアセトフェノン0.56 ml ( $4.81\ \text{mmol}$ ) と2-プロパノール9.4 ml ( $121\ \text{mmol}$ ) を加え、25℃で24時間攪拌した。反応混合物をクーゲルロール蒸留にて精製し、(R)-1-フェニルエタノール (0.541 g、92%収率) を得た。生成物の不斉収率は、HPLCにて Chiralcel OD (4.6 x 250 mm、ダイセル化学工業社製) カラムを用いて測定したところ、99% ee 以上であった。なお、下記表には、比較のため、J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9800-9801の第9800頁に記載された metal-ligand complex 4 (以下、比較品という) の結果をも併記した。

## 【0048】

【表1】

触媒	収率	不斉収率 e.e.
実施例3の③のサマリウム触媒	92%	>99% e.e.
比較品	83%	96% e.e.

## 【0049】

なお、上記実施例 3 において、目的物である光学活性アルコールが、高収率で、しかも極めて高い不斉収率で得られ、本発明の錯化合物が優れた触媒能を示すことが分かる。

【0050】

【発明の効果】

本発明の配位子を利用して製造された錯化合物は、不斉合成用触媒として有用であり、産業的にも極めて有用である。

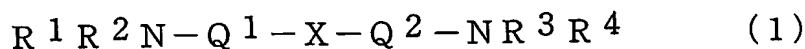
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不斉合成反応において、収率、不斉収率、触媒活性が優れた錯化合物の配位子の提供。

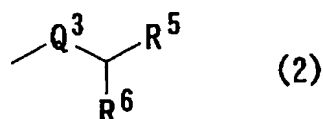
【解決手段】 下記一般式 (1)

【化18】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は同一又は異なっているとしてもよく、下記式 (2)

【化19】



(式 (2) 中、 $Q^3$  は置換基を有しているもよいアルキレン基、置換基を有しているもよいシクロアルキレン基、置換基を有しているもよいアリーレン基又は置換基を有しているもよい二価の複素環基を表わし、 $R^5$  は置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよいアリール基又は置換基を有しているもよい複素環基を表わし、 $R^6$  は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は  $R^5$  と  $R^6$  とが一緒になって環を形成しているもよい) で示される基を表し、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は同一又は異なっているとしてもよく、置換基を有しているもよいアルキレン基又は単結合を表し、 $X$  は二価のスペーサーを表す) で示されることを特徴とする配位子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 0 0 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 6 9 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 3 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号

氏 名

高砂香料工業株式会社